

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001031891 A**

(43) Date of publication of application: **06.02.01**

(51) Int. Cl

C09D 4/02

B05D 7/24

C08F 2/50

C09D 5/00

C09D 7/12

(21) Application number: **11204683**

(71) Applicant: **SUMITOMO CHEM CO LTD**

(22) Date of filing: **19.07.99**

(72) Inventor: **TOKUYAMA KOICHI**

**(54) COATING COMPOSITION AND SUBSTRATE
COATED WITH THE SAME**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coating composition which is inexpensive, has excellent low reflection performance, and does not necessarily contain a fluorine compound by irradiating a specific mixture having a specified solid content with visible light or the like.

SOLUTION: This coating composition is obtained by irradiating a mixture comprising an inorganic oxide sol (for example, silicon dioxide sol), a silane coupling agent [for example, a (meth)acryl functional silane, vinyl functional silane] and a solvent (for example, tetrahydrofuran) and having a total solid content of 0.1 to 35 wt.% in the mixture with visible light and/or UV light in a solution state and/or in a dispersion state.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-31891

(P2001-31891A)

(43) 公開日 平成13年2月6日 (2001.2.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	チェック* (参考)
C 0 9 D 4/02		C 0 9 D 4/02	4 D 0 7 5
B 0 5 D 7/24	3 0 2	B 0 5 D 7/24	3 0 2 Y 4 J 0 1 1
C 0 8 F 2/50		C 0 8 F 2/50	4 J 0 3 8
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	C
7/12		7/12	Z
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-204683

(22) 出願日 平成11年7月19日 (1999.7.19)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 徳山 恒一

愛媛県新居浜市徳間町5番1号 住友化学
工業株式会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コーティング組成物およびこれを被覆してなる基材

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 廉価、且つ低反射性能に優れたコーティング組成物を提供する。

【解決手段】 混合物中の全固形分濃度が0.1重量%～35重量%の、無機酸化物ゾルとシランカップリング剤例えば(メタ)アクリル官能性シラン、ビニル官能シランなどと溶剤を含有してなる混合物を、溶液状態および/または分散液状態で可視光線および/または紫外線を照射することによりコーティング組成物を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 混合物中の全固形分濃度が0.1重量%～35重量%の、無機酸化物ゾルとシランカップリング剤と溶剤を含有してなる混合物を、溶液状態および／または分散液状態で可視光線および／または紫外線を照射してなるコーティング組成物。

【請求項2】 無機酸化物ゾルとシランカップリング剤と溶剤との混合物において、無機酸化物ゾルとシランカップリング剤の全部または一部が反応し無機酸化物ゾル表面の全部または一部がシランカップリングにより修飾されていることを特徴とする請求項1記載のコーティング組成物。

【請求項3】 シランカップリング剤が、メタアクリル官能性シラン、アクリル官能性シランおよびビニル官能性シランの少なくとも一種であることを特徴とする請求項1記載のコーティング組成物。

【請求項4】 混合物が、光開始剤を含有することを特徴とする請求項1記載のコーティング組成物。

【請求項5】 混合物が、多官能アクリレート系化合物または多官能メタアクリレート系化合物を含有することを特徴とする請求項1記載のコーティング組成物。

【請求項6】 無機酸化物ゾルの平均粒子径が400nm以下であることを特徴とする請求項1記載のコーティング組成物。

【請求項7】 無機酸化物ゾルが、酸化ケイ素ゾルであることを特徴とする請求項6記載のコーティング組成物。

【請求項8】 混合物中の全固形分濃度が0.1重量%～35重量%の、無機酸化物ゾルとシランカップリング剤と溶剤を含有してなる混合物を、溶液状態および／または分散液状態で可視光線および／または紫外線を照射してなるコーティング組成物を、基材に塗布した後、乾燥してなるコーティング組成物被覆基材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は低反射性能に優れたコーティング組成物およびこれを被覆してなる基材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 基材より低い屈折率を有する被膜を当該基材の表面に形成させると、当該被膜の表面から反射する光の反射率が低下し、所謂、低反射性能を示すことが知られており、光学用レンズや光学用フィルムなどの光学要素については、その表面における光の反射を防止するために、当該光学要素を基材として、その表面にフッ素含有化合物を主成分とするコーティング組成物よりなる薄膜が反射防止膜として実用化されてきた。

【0003】 例えば特開平8-100136号公報にはフッ素含有量が60～70重量%であるフッ素含有共重合体とエチレン性不飽和基を有する重合性化合物からなる屈折率が1.43前後のフッ素系塗料が記載されている。

また特開平10-182745号公報、10-182746号公報には含フッ素多官能（メタ）アクリル酸エステルを含有する単量体組成物を重合硬化させ屈折率が1.44～1.45程度の低屈折率材料よりなる減反射フィルムが知られている。

【0004】 しかしながら、これらフッ素系化合物は製造は、通常複雑な反応を伴ったり、多くの製造工程を取ることがあるため一般に高価であり、当然のことながら、これをもちいるフッ素含有化合物よりなる低屈折被膜も高価なものになる。また、該フッ素含有化合物をコーティング組成物として使用する場合、通常該化合物を溶媒に溶解し、基材に被覆して用いるが、フッ素含有化合物は通常一般の有機溶媒には溶解し難く、高価なフッ素系の特殊な溶剤を必要とすることより、フッ素含有化合物を主成分とするコーティング組成物よりなる低屈折率被膜はより一層高価なものになる。

【0005】 また、フッ素含有化合物を主成分とするコーティング組成物よりなる低屈折率被膜は低屈折率であるといっても、その屈折率は上記公報の記載から明らかなように、一般には1.40～1.45程度である。そのため、高度な低反射性能を付与させるためには、（1）基材としてポリエチレンテレフタレートやポリカーボネートのように屈折率が高いものを使用する、または（2）基材と最表層の低屈折率被膜の中間に硫黄を含む化合物や臭素を含む化合物、あるいは高屈折率である無機酸化物を含む化合物等の高屈折率層を光学膜厚で形成させる、等の方法が考えられるが、前者の場合は適用対象としての基材が限定され、後者の場合は低反射性能は向上するものの多層構成となり、塗装工程が増えるため、製造コストが大幅に増大するとの欠点を有する。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 かかる事情下に鑑み、本発明者は必ずしもフッ素化合物を含有することを必要としない、廉価で、かつ低い屈折率を示す被膜を提供し得るコーティング組成物を開発することを目的とし鋭意検討した結果、特定の固形分濃度を有する特定の混合物を、溶液状態および／または分散状態で、可視光線及び／または紫外線を照射して得られるコーティング組成物は、これを基材に被覆して適用する場合には、上記目的を全て満足する、廉価で低反射性能を有する被膜が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、混合物中の全固形分濃度が0.1重量%～35重量%の、無機酸化物ゾルとシランカップリング剤と溶剤を含有してなる混合物を、溶液状態および／または分散液状態で可視光線および／または紫外線を照射してなるコーティング組成物を提供するにある。また、本発明は、混合物中の全固形分濃度が0.1重量%～35重量%の、無機酸化物ゾルとシランカップリング剤と溶剤を含有してな

る混合物を、溶液状態および／または分散液状態で可視光線および／または紫外線を照射してなるコーティング組成物を、基材に塗布した後、乾燥してなるコーティング組成物被覆基材を提供するにある。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を更に詳細に説明する。本発明に於いてコーティング組成物とは、無機酸化物ゾルとシランカップリング剤と溶剤との混合物よりなり、かつ該混合物中の全固形分濃度が約0.1重量%～約35重量%よりなる混合物であって、この混合物を溶液状態および／または分散液状態で、これに可視光線および／または紫外線を照射することによりなるものである。本発明のコーティング組成物は、無機酸化物ゾルとシランカップリング剤の全部または一部が反応し無機酸化物ゾル表面の全部または一部がシランカップリングにより修飾された無機酸化物ゾルと溶剤との混合物でかつ全固形分濃度が0.1重量%～35重量%よりなる混合物であって、この混合物を溶液状態および／または分散液状態で、可視光線および／または紫外線を照射することによりなるものであってもよい。

【0009】本発明の実施に際し、使用し得る無機酸化物ゾルは特に限定はされないが、無機酸化物ゾルの平均粒子径（直径）が約400nm以下、好ましくは約100nm以下のものが使用される。また、無機酸化物粒子形状としては、粒状のもの、鎖状のもの、無定形のものなど、あらゆる形状のものを使用することができる。無機酸化物ゾルの平均粒子径が約400nmを越える場合には、被膜の透明性が悪くなる。使用し得る無機酸化物としては、シリカゾル、アルミナゾル、チタニアゾル、ジリコニアゾル、酸化亜鉛ゾル等を挙げることができるが、低屈折率のコーティング組成物を製造するためには屈折率が1.5以下の化合物であることが好ましく、経済性観点から特にシリカゾルが好ましく使用される。

【0010】無機酸化物ゾルの分散剤としては、水あるいはメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のアルコール化合物、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテル化合物、アセトアミド、メチルアセトアミド、エチルアセトアミド、ジメチルアセトアミド、ジエチルアセトアミド、メチルエチルアセトアミド等のアミド化合物、キシレン、トルエン等の芳香族化合物、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルプロピルケトン、エチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルイソブチルケトン等のカルボニル化合物、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル化合物、ジメチルスルフォキシドなどの有機溶媒及びこれらの2種類以上の混合溶媒等が挙げられる。無機酸化物ゾルは通常これら溶媒に分散され、固形分濃度が

約0.1～約50重量%の範囲で使用される。また、これら無機酸化物ゾルは一般に市販されている界面活性剤と併用されているものであってもよい。

【0011】シリカゾルは一般に市販品を使用すればよく、例えば、スノーテックス（商品名、日産化学社製）、アデライト（商品名、旭電化社製）などが使用可能である。

【0012】本発明に使用されるシランカップリング剤としては、メタクリル官能性シラン、アクリル官能性シランおよびビニル官能性シランが挙げられる。メタクリル官能性シランとしてはγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-メタクリロキシウンデシルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシエチルオキシプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。また、アクリル官能性シランとしてはγ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルメチルジエトキシシランなどが挙げられる。ビニル官能性シランとしてはビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（β-メトキシエトキシ）シラン等が挙げられる。

【0013】本発明の実施に際し、使用される剤は、無機酸化物ゾルおよびシランカップリング剤を溶解あるいは分散させるものであれば特に制限されるものではなく、水、一般の有機溶剤、あるいはこれらの2種以上の混合物を適宜使用することができる。有機溶剤として、例えばベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、キシレン等の芳香族化合物、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、2-ヘプタノン、ジイソプロピルケトン、メチルプロピルケトン、エチルプロピルケトン、2-ヘキサノン、メチルイソブチルケトン、4-ヘプタノン、エチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、イソホロン、アセト酢酸メチル、2-メトキシエチルアセタート、2-エトキシエチルアセタート、2-ブトキシエチルアセタート、2-フェノキシエチルアセタート、アセト酢酸エチル、アセト酢酸プロピル、アセトニルアセトン、メシチルオキシド、アセトフェノン等のカルボニル化合物、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、ジアセトンアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、2-（メトキシメトキシ）エタノール、2-（イソペンチルオキシ）エタノール、2-フェノキシエタノール等のアルコール化合物、酢酸メチル、

酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸エチル等のエステル類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテル化合物、アセトアミド、メチルアセトアミド、エチルアセトアミド、ジメチルアセトアミド、ジエチルアセトアミド、メチルエチルアセトアミド等のアミド化合物、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、2-クロロエタノール等のハロゲン含有化合物、ジメチルスルフォキシド、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

【0014】無機酸化物ゾルとシランカップリング剤と溶剤は混合され、混合物とされる。混合物は混合物中の全固形分濃度が約0.1～約35重量%、好ましくは約0.5～約10重量%となる割合で、混合される。無機酸化物ゾルとシランカップリング剤の混合比率は特に制限されないが、無機酸化物ゾル/シランカップリング剤比が0.1～10の範囲であればよい。

【0015】本発明に使用される、無機酸化物ゾルとシランカップリング剤と溶剤の混合方法は、通常公知の方法により行うことができる。本発明に使用される、無機酸化物ゾルは、無機酸化物ゾルとシランカップリング剤の全部または一部が反応し無機酸化物ゾル表面の全部または一部がシランカップリングにより修飾された無機酸化物ゾルであってもよく、該無機酸化物ゾルの製造方法としては、通常、加水分解によって行なうことができる。例えば、無機酸化物ゾルとシランカップリング剤の混合物に適当な触媒と必要量の水を添加し、ある時間、例えば30分～24時間、常温で攪拌あるいは放置することによって得ることができるし、加熱、攪拌して得ることもできる。触媒としては、通常、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸類、蟻酸、酢酸、プロボキシ酸などの有機酸類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの無機アルカリ塩、酢酸ナトリウムなどの有機アルカリ塩、アンモニア水、トリエタノールアミンなどのアミン系化合物、ジブチル錫ジラウレート、2-ヘキサノ酸錫(II)などの錫系化合物などを挙げることができる。触媒の使用量は特に制限されるものではないが、通常、該コーティング組成物に含まれるシラン化合物に対し、約0.01重量%～約10重量%の範囲で行われる。

【0016】本発明の実施に際し、無機酸化物ゾルとシランカップリング剤および溶剤よりなる混合物は、多官能アクリレート系化合物または多官能メタアクリレート系化合物を含有しても良い。ここで、多官能アクリレート系化合物または多官能メタアクリレート系化合物とは、分

子中に少なくとも2個以上のアクリロキシ基またはメタクリロキシ基を有する化合物であり、具体的には、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール#200ジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール#400ジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール#600ジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール#1000ジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール#400ジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール#700ジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ポリブタンジオールジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス[4-(アクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(メタアクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(アクリロキシジエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(メタアクリロキシジエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(アクリロキシポリエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(メタアクリロキシポリエトキシ)フェニル]プロパン、トリス(メタクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、トリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジ(メタ)アクリロキシプロパン、2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ、3-メタクリロキシプロパン、3-メチル-1,5-ペンタジオールジ(メタ)アクリレート、2-メチル-1,8-オクタジオールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノール(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス[4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシプロピルオキシ)フェニル]プロパン、エトキシ化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロボキシ化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、プロボキシ化ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジメチロールプロパントラ(メタ)アクリレート、などを挙げることができる。また、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントラ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ペンタグリセロールトリ(メ

タ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、グリセリントリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、トリペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、トリペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、トリペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、トリペンタエリスリトールヘプタ (メタ) アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、グリセリントリ (メタ) アクリレート、等の多価アルコールのポリ (メタ) アクリレート、：マロン酸/トリメチロールエタン/ (メタ) アクリル酸、マロン酸/トリメチロールプロパン/ (メタ) アクリル酸、マロン酸/グリセリン/ (メタ) アクリル酸、マロン酸/ペンタエリスリトール/ (メタ) アクリル酸、コハク酸/トリメチロールエタン/ (メタ) アクリル酸、コハク酸/トリメチロールプロパン/ (メタ) アクリル酸、コハク酸/グリセリン/ (メタ) アクリル酸、コハク酸/ペンタエリスリトール/ (メタ) アクリル酸、アジピン酸/トリメチロールエタン/ (メタ) アクリル酸、アジピン酸/トリメチロールプロパン/ (メタ) アクリル酸、アジピン酸/ペンタエリスリトール/ (メタ) アクリル酸、アジピン酸/グリセリン/ (メタ) アクリル酸、グルタル酸/トリメチロールエタン/ (メタ) アクリル酸、グルタル酸/トリメチロールプロパン/ (メタ) アクリル酸、グルタル酸/グリセリン/ (メタ) アクリル酸、グルタル酸ペンタエリスリトール/ (メタ) アクリル酸、セバシン酸/トリメチロールエタン/ (メタ) アクリル酸、セバシン酸/トリメチロールプロパン/ (メタ) アクリル酸、セバシン酸/グリセリン/ (メタ) アクリル酸、セバシン酸ペンタエリスリトール/ (メタ) アクリル酸、フマル酸/トリメチロールエタン/ (メタ) アクリル酸、フマル酸/トリメチロールプロパン/ (メタ) アクリル酸、フマル酸/グリセリン/ (メタ) アクリル酸、フマル酸/ペンタエリスリトール/ (メタ) アクリル酸、イタコン酸/トリメチロールエタン/ (メタ) アクリル酸、イタコン酸/トリメチロールプロパン/ (メタ) アクリル酸、イタコン酸/ペンタエリスリトール/ (メタ) アクリル酸、無水マレイン酸/トリメチロールエタン/ (メタ) アクリル酸、無水マレイン酸/グリセリン/ (メタ) アクリル酸等の組み合わせによる飽和または不飽和ポリエステルポリ (メタ) アクリレート：トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジ

イソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、あるいはこれらジイソシアネート化合物のうち芳香族のイソシアネート類を水添して得られるジイソシアネート化合物 (たとえば水添キシリレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネートなどのジイソシアネート化合物)、トリフェニルメタントリイソシアネート、ジメチレントリフェニルトリイソシアネートなどのような2価あるいは3価のポリイソシアネート化合物あるいはジイソシアネート化合物を多量化させて得られるポリイソシアネート化合物等のイソシアネート含有化合物と活性水素を有する (メタ) アクリルモノマー、例えば、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-3-メトキシプロピル (メタ) アクリレート、N-メチロール (メタ) アクリルアミド、N-ヒドロキシ (メタ) アクリルアミド等をイソシアネート1分子あたり2モル以上を常法により反応させて得られるウレタン (メタ) アクリレート：その他トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌル酸のトリ (メタ) アクリレート等を挙げる事が出来る。また、ホスファゼン化合物のホスファゼン環に (メタ) アクリロイルオキシ基が導入されたホスファゼン系 (メタ) アクリレート化合物、分子中に少なくとも2個のカルボン酸ハロゲン化物と少なくとも1個のアクロイルオキシ基および水酸基を有するポリオール化合物との反応により得られるポリエステル (メタ) アクリレート化合物、ポリエステルメタクリレート化合物並びに上記各化合物の2量体、3量体などのようなオリゴマーなどが挙げられる。

【0017】かかる多官能アクリレート系化合物または多官能メタアクリレート系化合物は、溶剤と混合された状態の活性化エネルギー線硬化性化合物を含有する溶液を用いてもよい。該溶液の中にはハードコート剤として市販されているものもある。市販のハードコート剤として具体的には、「U-15HA」(商品名、新中村化学社製)、「KAYARAD DPCAシリーズ」(日本化薬(株)製、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート化合物の誘導体)、「アロニックスM-8560」(東亜合成(株)製、ポリエステルアクリレート化合物)、「PPZ」(共栄社化学(株)製、ホスファゼン系メタクリレート化合物)、などが挙げられる。本発明に使用される多官能アクリレート系化合物または多官能メタアクリレート系化合物は、単独で使用しても良いし、2種類以上の混合物としても使用することも可能である。

【0018】発明に使用される多官能アクリレート系化合物または多官能メタアクリレート系化合物は、通常無機酸化物ゾルとシランカップリング剤の総量に対し、約0.1重量%~約350重量%の範囲で添加使用される。但し、これら多官能アクリレート系化合物または多官能メ

タクリレート系化合物の混合物への添加は、添加後の混合物中の全固形分濃度が0.1重量%～35重量%の範囲とする必要がある。

【0019】本発明の実施に際し、無機酸化物ソル、シランカップリング剤、溶剤を含有してなる混合物、さらにはこれら混合物に必要なに応じて多官能メタクリレート系化合物を含有してなる混合物は、次いで可視光線および／または紫外線を照射することにより、低反射性能を有するコーティング組成物を得ることができる。

【0020】混合物の光照射に際し、該混合物中に光重合開始剤を含有せしめてもよい。混合物中への光重合開始剤の添加量は、通常、無機酸化物ソルとシランカップリング剤の総量に対し、約0.1重量%～約50重量%の範囲で添加使用される。但し、これら光重合開始剤の混合物への添加は、添加後の混合物中の全固形分濃度が0.1重量%～35重量%の範囲とする必要がある。

【0021】光重合開始剤の具体例としては、例えばアセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、アントラキノ、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、カルバゾール、キサントン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、1,1'-ジメトキシデオキシベンゾイン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、チオキサントン、2,2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-(4-デシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、トリフェニルアミン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、フルオレノン、フルオレン、ベンズアルデヒド、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾイソプロピルエーテル、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、3-メチルアセトフェノン、3,3',4,4'-テトラtert-ブチルパーオキシカルボニルベンゾフェノン(BTTB)、2-(ジメチルアミノ)-1-[4-(モルフォリニル)フェニル]-2-フェニルメチル)-1-ブタノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、ベンジル、またはBTTBとキサントン、チオキサントン、クマリン、ケトクマリン、その他の色素増感剤との組み合わせなどを挙げることができる。

【0022】本発明の実施に際し、混合物への光照射方法は、混合物が溶液状態および／または分散液状態で光照射すればよく、特に制限されないが、通常、可視光線および／または紫外線を透過する透明容器に混合物を入れ、可視光線および／または紫外線を発光する光源を用いて外部から光照射することにより行われるが、混合物を入れた容器内に上部から光を当ててもよいし、あらか

じめ該光源を容器内に配設し、この容器内に混合物を供給した後、容器内部より混合物に光照射することもできる。

【0023】光照射に用いる容器は一般に使用される材質であれば何でも良い。例えば、アルミ、チタン、ステンレスなどの金属製あるいは金属合金製容器、陶器などのセラミック製容器、プラスチック製容器、あるいはこれらの内側にフッ素コーティングなどの表面処理された容器などが使用可能である。また、可視光線および／または紫外線を透過する透明容器も使用可能であり、例としては、セキエイガラス製、その他の無機ガラス製、プラスチック製などの透明材質が挙げられる。また、容器の一部にこれらの透明材質を使用した容器も使用することが可能である。耐溶剤性あるいは安価であることを考慮すると、ガラス製容器、ポリエチレン製容器、ポリプロピレン製などのプラスチック製容器を使用することが好ましい。

【0024】また光源としては、可視光線および／または紫外線を発光するものなら何でもよく、白熱灯、水銀灯、蛍光灯、高輝度放電灯、ハロゲンランプなどのランプ類、あるいは太陽光などの自然光なども用いることができる。また電子線などを用いることも可能である。光照射条件には特に制限はなく、通常1～100ワルクス、あるいは0.01～2000mW/cm²で表わされる強度の光を、1秒～120時間の範囲で光照射して行われる。

【0025】本発明に於いて、混合物への光照射時の混合物中の全固形分濃度は、約0.1重量%～約35重量%、好ましくは約0.5重量%～約10重量%である。混合物中の全固形分濃度が約0.1重量%未満であると光照射した後でも光照射する前と比較して得られるコーティング組成物の屈折率はほとんど変化しない。また、全固形分濃度が約35重量%より多いと、光照射した後にゲル化してしまう。

【0026】光照射後の混合物から形成される被膜の屈折率は、通常、1.40以下、普通には約1.30以下の低屈折率を有するコーティング組成物を得ることができる。

【0027】また、本発明に於いては、上記方法により得られたコーティング組成物を被覆してなる基材をも提供するものである。基材への該コーティング組成物のコーティング方法としては特に制限はなく、スプレー法、ディッピング法、ロールコート法、フローコート法、グラビアコート法、スピンコート法等、公知の方法で行うことができる。コーティング後の乾燥も特に制限はなく、通常、風乾あるいは加熱乾燥等の公知の方法で行うことができる。被覆膜厚は特に制限されないが、通常約0.01μm～5μmである。

【0028】被覆するのに使用される基材は、透明性が高いものが好ましい。具体的にはポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチルを主構成単位とする共重合体、

ポリスチレン、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレンアクリロニトリル共重合体、ポリカーボネート、トリアセチルセルロース樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、セルロースアセテートブチレート樹脂等、あるいはガラスなどが好ましい例として挙げることができる。またこれら基材を形成する樹脂中には紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、着色剤等の添加剤が含まれていても構わない。基材の形状は特に限定されるものではないが、例えば、光学用フィルム用途に於いては、厚さ約0.01～約5.0mmの板状品が具体的な例として挙げられる。

【0029】該コーティング組成物の被膜は基材最表面に形成されることが特徴であるため、基材と該コーティング組成物層の中間に他の機能を付与するような膜を1層あるいは2層以上形成させてもよい。例えば、ハードコート膜などが挙げられる。ハードコート膜としては、特に限定されず、通常のハードコート樹脂を使用することができる。ハードコート膜の膜厚は約0.05～約50μm、好ましくは約0.1～約15μmである。

【0030】さらに埃付着などを防止するために帯電防止性あるいは制電性を付与したハードコート膜、また低反射性能をさらに向上するために基材より高屈折率化であるハードコート膜、あるいはこれらの機能が複合したようなハードコート膜でもよい。

【0031】帯電防止性あるいは制電性を付与する成分としては、通常の帯電防止剤や無機酸化物粒子、あるいはこれらの混合物などが例として挙げられる。また、高屈折率を付与する成分としては、ブロム、硫黄、ベンゼン環を含む有機成分や、無機酸化物微粒子、あるいはこれらの混合物などが例として挙げられる。無機酸化物としては、帯電防止性あるいは制電性、あるいは高屈折率化の目的によって適宜使用され、酸化錫、酸化アンチモン、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛などが例としてあげられるが、ハードコート膜の透明性を確保するため、無機酸化物粒子の大きさは可視光の波長に比べて小さいことが必要であり400nm以下、好ましくは100nm以下、特に好ましくは50nm以下が良い。

【0032】これらハードコート膜の形成方法は特に限定されるものではなく通常行われるコーティング方法、例えばスプレー法、ディッピング法、ロールコート法、フローコート法、グラビアコート法、スピンコート法等により基材にコーティングし、風乾あるいは加熱乾燥後、活性エネルギー線の照射または加熱による通常の硬化方法が用いられる。

【0033】

【発明の効果】以上詳述した本発明によれば、廉価にかつ低反射性能に優れたコーティング組成物およびこれを被覆してなる基材を提供することを可能ならしめたもので、その産業上の利用価値は極めて大なるものである。

【0034】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。尚、本発明に於いて屈折率は、アクリル基材上に被膜を形成させ、小型膜厚測定装置（東レ社製）を用い室温乾燥後に測定した。

【0035】実施例1

オルガノシリカゾル（商品名IPA-ST、日産化学社製、固形分30重量%、イソプロピルアルコール溶媒）10g、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（商品名TSL-8370、東芝シリコン社製）1.5gと0.1N塩酸を1.0gを混合し、密閉したガラス容器にて80℃の油浴中で約3時間反応させ、表面の一部をシランカップリング剤で修飾したシリカゾルを作成した。この反応液を室温まで冷却した後、イソプロピルアルコールを102.9g、n-ブタノールを109.9gを混合し、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（光開始剤、商品名イルガキュア184、チバガイギ社製）を0.18gを溶解させ、全固形分濃度が約2重量%のイソプロピルアルコール/n-ブタノール=50/50の溶剤組成の混合溶液を作成した。作成した混合溶液を、引上げ速度15cm/minの条件でディッピング法によりアクリル板上にコーティングし室温乾燥させ後、紫外線照射装置（アイグラフィック社製）を使用し、照射エネルギー約400mJ/cm²の条件で被膜を硬化させた。得られた被膜屈折率を小型膜厚測定装置を用いて測定したところ、1.479であった。一方、作成した混合溶液を半透明のポリエチレン容器に移し、一般照明用蛍光灯（松下電気産業社製）を使用し、外部より約13.5時間の光照射を行った。光照射後の液を、引上げ速度15cm/minの条件でディッピング法によりアクリル板上にコーティングした後、室温乾燥させ被膜を形成した。得られた被膜屈折率を小型膜厚測定装置を用いて測定したところ、1.235であった。

【0036】実施例2

オルガノシリカゾル（商品名メタノールゾル、日産化学社製、固形分30重量%、メタノール溶媒）10g、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン（商品名TSL-8370、東芝シリコン社製）1.5gと0.1N塩酸を0.33gを混合し、密閉したガラス容器にて、80℃の油浴中で、約3時間反応させ、表面の一部をシランカップリング剤で修飾したシリカゾルを作成した。室温まで冷却した後、メタノールを138.0gを混合し、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（光開始剤、商品名イルガキュア184、チバガイギ社製）を0.18gを溶解させ、全固形分濃度が約3重量%の混合溶液を作成した。作成した混合溶液を、引上げ速度15cm/minの条件でディッピング法によりアクリル板上にコーティングし室温乾燥させ後、紫外線照射装置（アイグラフィック社製）を使用し、照射エネルギー約400mJ/cm²の条件で被膜

を硬化させた。得られた被膜屈折率を小型膜厚測定装置を用いて測定したところ1.479であった。一方、作成した混合溶液を半透明のポリエチレン容器に移し、一般照明用蛍光灯（松下電気産業社製）を使用し、外部より約12.5時間の光照射を行った。蛍光灯照射後の液を、引上げ速度15cm/minの条件でディッピング法により、アクリル板上に被膜を形成させ、室温乾燥した。蛍光灯照射後の液を、引上げ速度15cm/minの条件でアクリル板上にコーティングした後、室温乾燥させ、被膜を形成した。得られた被膜屈折率を小型膜厚測定装置を用いて測定したところ、屈折率は1.167となった。

【0037】実施例3

オルガノシリカゾル（商品名IPA-ST、日産化学社製、固形分30重量%、イソプロピルアルコール溶媒）10g、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン（商品名TSL-8370、東芝シリコン社製）1.5gと0.1N塩酸を1gを混合し、密閉したガラス容器にて80℃の油浴中で、約3時間反応させ、表面の一部をシランカップリング剤で修飾したシリカゾルを作成した。この反応液を室温まで冷却した後、イソプロピルアルコールを102.9g、n-ブタノールを109.9gを混合し、らに1.66gのジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（商品名NKエステルA-9530、新中村化学社製）を溶解させ、全固形分濃度が約2.7重量%のイソプロピルアルコール/n-ブタノール=50/50の溶剤組成の混合溶液を作成した。作成した混合溶液を、引上げ速度15cm/minの条件でディッピング法により、アクリル板上にコーティングし室温乾燥させ後、紫外線照射装置（アイグラフィック社製）を使用し、照射エネルギー約400mJ/cm²の条件で被膜を硬化させた。得られた被膜屈折率 *

*を小型膜厚測定装置を用いて測定したところ1.472であった。一方、得られた混合溶液を透明のポリエチレン容器に移し、ブラックライトブルー蛍光灯（松下電気産業社製）を用い、外部より約6時間の光照射を行った。光照射後の液を、引上げ速度15cm/minの条件でディッピング法によりアクリル板上にコーティングした後、室温乾燥させ、被膜を形成した。得られた被膜屈折率を小型膜厚測定装置を用いて測定したところ、被膜の屈折率は1.229となった。

10 【0038】比較例1

オルガノシリカゾル（商品名IPA-ST、日産化学社製、固形分30重量%、イソプロピルアルコール溶媒）10g、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（商品名TSL-8370、東芝シリコン社製）1.5gと0.1N塩酸を1.0gを混合し、密閉したガラス容器にて80℃の油浴中で約3時間反応させ、表面の一部をシランカップリング剤で修飾したシリカゾルを作成した。この反応液を室温まで冷却した後、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（光開始剤、商品名イルガキュア184、チバガイギ社製）を0.18gを溶解させ、全固形分濃度が約38重量%の混合溶液を作成した。作成した混合溶液を、引上げ速度15cm/minの条件でディッピング法によりアクリル板上にコーティングし室温乾燥させ後、紫外線照射装置（アイグラフィック社製）を使用し、照射エネルギー約400mJ/cm²の条件で被膜を硬化させた。得られた被膜屈折率を小型膜厚測定装置を用いて測定したところ、1.479であった。一方、作成した混合溶液を半透明のポリエチレン容器に移し、ブラックライトブルー蛍光灯（松下電気産業社製）を使用し、外部より約1.5時間の光照射を行ったところ、ゲル化した。

20

30

フロントページの続き

Fターム(参考) 4D075 CB02 DA04 DA06 DB13 DB31
DC24 EA07 EB22 EB42 EC45
4J011 QA02 QA06 QA13 QA22 QA23
QA25 QB14 QB16 QB24 SA01
SA05 SA07 SA21 SA51 SA63
SA64 SA84
4J038 CG141 CL002 DD181 DG321
FA121 FA211 FA212 FA261
FA271 FA281 HA216 HA446
JA33 JA34 JA72 JB08 JC18
JC22 KA03 KA06 KA15 KA20
LA02 MA09 MA10 NA19 PA17